

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
12. Januar 2017 (12.01.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/005594 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C25B 3/04 (2006.01) C25B 1/26 (2006.01)
C25B 1/00 (2006.01) C25B 15/08 (2006.01)
C25B 1/14 (2006.01) C01D 7/07 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/065277

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Juni 2016 (30.06.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2015 212 504.1 3. Juli 2015 (03.07.2015) DE

(71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
[DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder: SCHMID, Günter; Lange Straße 13, 91334
Hemhofen (DE). FLEISCHER, Maximilian;
Schlossangerweg 12, 85635 Höhenkirchen (DE).
JEANTY, Philippe; Werneckstr. 17, 80802 München
(DE). KRAUSE, Ralf; Liegnitzer Straße 6, 91074
Herzogenaurach (DE). MAGORI, Erhard; Händelstr. 35,
85622 Feldkirchen (DE). MALTENBERGER, Anna;
Am Köppel 21, 91359 Leutenbach (DE). NEUBAUER,
Sebastian; Seebaumstr. 5, 96149 Breitengüßbach (DE).
RELLER, Christian; Driftenweg 2, 32425 Minden (DE).

SCHMID, Bernhard; Schubertstr. 7, 91052 Erlangen
(DE). VOLKOVA, Elena; Paul-Gossen-Str. 111, 91052
Erlangen (DE). WIESNER, Kerstin; Schlossangerweg 12,
85635 Höhenkirchen-Siegertsbrunn (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

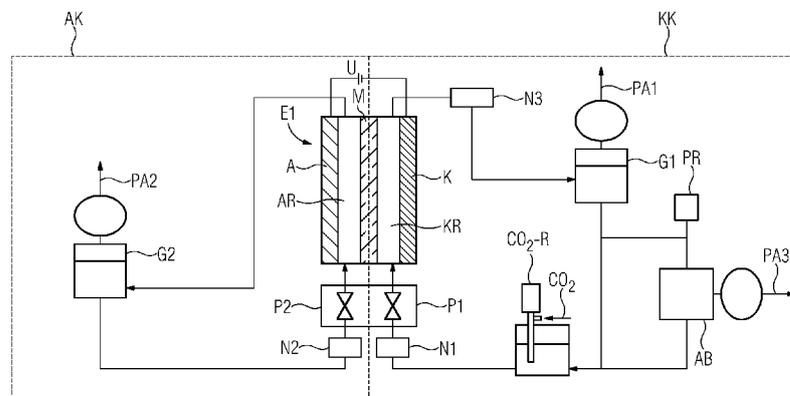
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ELECTROLYTIC SYSTEM AND REDUCTION METHOD FOR ELECTROCHEMICAL CARBON DIOXIDE
UTILIZATION, ALKALI CARBONATE PREPARATION AND ALKALI HYDROGEN CARBONATE PREPARATION

(54) Bezeichnung : ELEKTROLYSESYSTEM UND REDUKTIONSVERFAHREN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN
KOHLENSTOFFDIOXID-VERWERTUNG, ALKALICARBONAT- UND ALKALIHYDROGENCARBONATERZEUGUNG

FIG 1



(57) Abstract: Described is an electrolytic system comprising an electrolytic cell, a separation of the anolyte side and the catholyte side, and a separation and withdrawal device for an alkali carbonate and/or an alkali hydrogen carbonate. The disclosed reduction method allows for the continuous carbon dioxide utilization and simultaneous preparation of multiple valuable chemical products.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Elektrolysesystem mit einer Elektrolysezelle, einer Trennung von Anolyt- und Katholytseite, sowie einer Abscheide- und Auslassvorrichtung für ein Alkalicarbonat und/oder ein Alkalihydrogencarbonat. Mit dem vorgestellten Reduktionsverfahren kann eine kontinuierliche Kohlenstoffdioxidverwertung und gleichzeitige Produktion mehrerer chemischer Wertstoffe erfolgen.

WO 2017/005594 A1

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Beschreibung

Elektrolysesystem und Reduktionsverfahren zur elektrochemischen Kohlenstoffdioxid-Verwertung, Alkalicarbonat- und
5 Alkalihydrogencarbonaterzeugung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Reduktionsverfahren und ein Elektrolysesystem zur elektrochemischen Kohlenstoffdioxid-Verwertung. Kohlenstoffdioxid wird in eine Elektrolyse-
10 zelle eingeleitet und an einer Kathode reduziert.

Stand der Technik

Aktuell wird ca. 80 % des weltweiten Energiebedarfs durch die
15 Verbrennung von fossilen Brennstoffen gedeckt, deren Verbrennungsprozesse eine weltweite Emission von etwa 34000 Millionen Tonnen Kohlenstoffdioxid in die Atmosphäre pro Jahr verursacht. Durch diese Freisetzung in die Atmosphäre wird der Großteil an Kohlenstoffdioxid entsorgt, was z.B. bei einem
20 Braunkohlekraftwerk bis zu 50000 Tonnen pro Tag betragen kann. Kohlenstoffdioxid gehört zu den sogenannten Treibhausgasen, deren negative Auswirkungen auf die Atmosphäre und das Klima diskutiert werden. Da Kohlenstoffdioxid thermodynamisch sehr niedrig liegt, kann es nur schwierig zu wiederverwertbaren
25 Produkten reduziert werden, was die tatsächliche Wiederverwertung von Kohlenstoffdioxid bisher in der Theorie beziehungsweise in der akademischen Welt belassen hat.

Ein natürlicher Kohlenstoffdioxid-Abbau erfolgt beispielsweise durch Fotosynthese. Dabei werden in einem zeitlich und auf
30 molekularer Ebene räumlich in viele Teilschritte aufgegliederten Prozess Kohlenstoffdioxid zu Kohlehydraten umgesetzt. Dieser Prozess ist so nicht einfach großtechnisch adaptierbar. Eine Kopie des natürlichen Fotosyntheseprozesses
35 mit großtechnischer Fotokatalyse ist bisher nicht ausreichend effizient.

Eine Alternative stellt die elektrochemische Reduktion des Kohlenstoffdioxids dar. Systematische Untersuchungen der elektrochemischen Reduktion von Kohlenstoffdioxid sind noch ein relativ junges Entwicklungsfeld. Erst seit wenigen Jahren gibt es Bemühungen, ein elektrochemisches System zu entwickeln, das eine akzeptable Kohlenstoffdioxidmenge reduzieren kann. Forschungen im Labormaßstab haben gezeigt, dass zur Elektrolyse von Kohlenstoffdioxid bevorzugt Metalle als Katalysatoren einzusetzen sind. Aus der Veröffentlichung
5
10 Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes von Y. Hori, veröffentlicht in: C. Vayenas, et al. (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Springer, New York, 2008, pp. 89-189, sind Faraday Effizienzen an unterschiedlichen Metallkathoden zu entnehmen, siehe Tabelle 1 .
15
Wird Kohlenstoffdioxid beispielsweise an Silber-, Gold- oder Zink-Kathoden reduziert, entsteht nahezu ausschließlich Kohlenstoffmonoxid.

Elektrode	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	CO	HCOO ⁻	H ₂	Total
Cu	33.3	25.5	5.7	3.0	1.3	9.4	20.5	103.5
Au	0.0	0.0	0.0	0.0	87.1	0.7	10.2	98.0
Ag	0.0	0.0	0.0	0.0	81.5	0.8	12.4	94.6
Zn	0.0	0.0	0.0	0.0	79.4	6.1	9.9	95.4
Pd	2.9	0.0	0.0	0.0	28.3	2.8	26.2	60.2
Ga	0.0	0.0	0.0	0.0	23.2	0.0	79.0	102.0
Pb	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	97.4	5.0	102.4
Hg	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.5	0.0	99.5
In	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	94.9	3.3	100.3
Sn	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	88.4	4.6	100.1
Cd	1.3	0.0	0.0	0.0	13.9	78.4	9.4	103.0
Tl	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	95.1	6.2	101.3
Ni	1.8	0.1	0.0	0.0	0.0	1.4	88.9	92.4
Fe	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	94.8	94.8
Pt	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	95.7	95.8
Ti	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.7	99.7

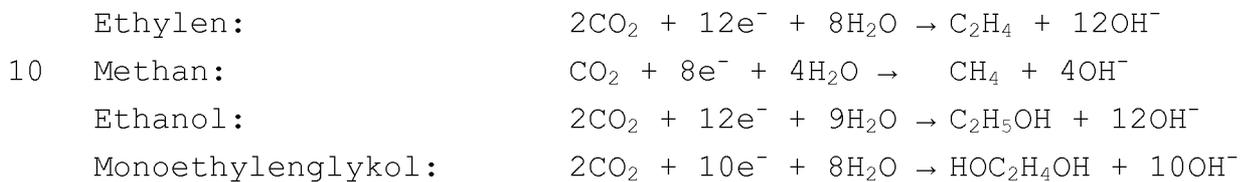
Tabelle 1:

In der Tabelle sind Faraday Effizienzen [%] von Produkten angegeben, die bei der Kohlenstoffdioxid-Reduktion an verschiedenen Metallelektroden entstehen. Die angegebenen Werte gelten für eine 0,1 M Kaliumhydrogencarbonatlösung als Elektrolyten und Stromdichten unterhalb von 10 mA/cm².

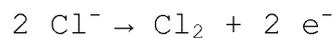
An einer Silberkathode würden beispielsweise überwiegend Kohlenmonoxid und nur wenig Wasserstoff entstehen. Die Reaktionen an Anode und Kathode können mit folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt werden:



Wie Tabelle 1 außerdem zu entnehmen ist, entstehen etwa an einer Kupferkathode, eine Vielzahl an Kohlenwasserstoffen als Reaktionsprodukte. Von besonderem wirtschaftlichem Interesse ist beispielsweise die elektrochemische Erzeugung von Methan
5 oder Ethylen, Ethanol oder Monoethylenglykol. Dabei handelt es sich um energetisch höherwertige Produkte als Kohlenstoffdioxid.



Mit einem chloridhaltigen Elektrolyten kann folgende Reaktion
15 an der Anode ablaufen:



Bei der elektrochemischen Stoffumsetzung von Kohlenstoffdioxid in ein energetisch höherwertiges Produkt sind die Erhöhung der Wirtschaftlichkeit von Interesse sowie eine Verbesserung hinsichtlich der kontinuierlichen Betreibbarkeit der
20 Elektrolysesysteme.

Folglich stellt es sich als technisch erforderlich dar, eine
25 verbesserte Lösung für die elektrochemische Kohlenstoffdioxid-Verwertung vorzuschlagen, welche die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeidet. Insbesondere soll die vorzuschlagende Lösung eine kontinuierliche Kohlenstoffdioxidumsetzung ermöglichen. Es ist Aufgabe der Erfindung, ein
30 verbessertes Reduktionsverfahren und Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung anzugeben.

Diese der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben werden durch ein Elektrolysesystem gemäß dem Patentanspruch 1
35 sowie durch ein Reduktionsverfahren gemäß dem Patentanspruch 9 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Beschreibung der Erfindung

Das erfindungsgemäße Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-
verwertung umfasst zumindest einen Elektrolyseur mit einer
5 Anode in einem Anodenraum und einer Kathode in einem Katho-
denraum, wobei der Kathodenraum zumindest einen Zugang für
Kohlenstoffdioxid aufweist und wobei der Kathodenraum ausge-
staltet ist, das zugegangene Kohlenstoffdioxid in Kontakt mit
der Kathode zu bringen. Des Weiteren umfasst der Kathodenraum
10 einen Katholyten oder ist ausgestaltet, einen Katholyten auf-
nehmen zu können, wobei der Katholyt dem Kathodenraum über
denselben Zugang wie das Kohlenstoffdioxid oder über einen
separaten zweiten Zugang zugehen kann. Außerdem weist zumin-
dest der Anodenraum, im Betrieb der Zelle Anoden- und Katho-
15 denraum Alkalikationen auf.

Als Katholyt wird ein Elektrolyt bezeichnet, der in direktem
Einfluss der Kathode bei der Elektrolyse steht. Entsprechend
wird im Folgenden auch von Anolyt gesprochen, wenn ein Elekt-
20 rolyt bezeichnet wird, der in direktem Einfluss der Anode bei
einer Elektrolyse steht. Mit Alkalikationen werden positiv
geladene Ionen bezeichnet, die zumindest ein Element der ers-
ten Hauptgruppe des Periodensystems aufweisen.

25 Der Anodenraum des Elektrolyseurs weist zumindest einen Zu-
gang für einen Anolyten auf und umfasst einen Anolyten oder
ist zumindest ausgestaltet, über diesen Zugang einen Anolyten
aufzunehmen, wobei diesesr Anolyt Chloranionen aufweist.

30 Typischerweise sind in dem Elektrolysesystem der Anodenraum
und der Kathodenraum durch eine Membran voneinander getrennt.
Die Membran ist dabei zumindest eine mechanisch trennende
Schicht, z.B. ein Diaphragma, welches zumindest die im Ano-
denraum und Kathodenraum entstehenden Elektrolyseprodukte
35 voneinander trennt. Man könnte dann auch von Separatormembran
oder Trennschicht sprechen. Da es sich bei den Elektrolyse-
produkten insbesondere um gasförmige Stoffe handelt, wird be-
vorzugt eine Membran mit einem hohen Bubble-Point von 10 mbar

oder größer eingesetzt. Der sogenannte Bubble-Point ist dabei eine definierende Größe für die eingesetzte Membran, der beschreibt, ab welchem Druckunterschied ΔP zwischen den zwei Seiten der Membran ein Gasfluss durch die Membran einsetzen würde. Bei der Membran kann es sich auch um eine protonen- oder kationenleitende bzw. -durchlässige Membran handeln. Während Moleküle, Flüssigkeiten oder Gase separiert werden, ist ein Protonen- bzw. Kationenfluss vom Anodenraum zum Kathodenraum gewährleistet. Vorzugsweise wird eine Membran eingesetzt, die sulfoniertes Polytetrafluorethylen, z.B. Nafion aufweist.

Das Elektrolysesystem umfasst des Weiteren zumindest ein Abscheidebecken zur Auskristallisation eines Alkalihydrogencarbonats und/oder Alkalicarbonats aus dem Katholyten. Insbesondere weist dieses Abscheidebecken einen Produktauslass auf. Je nach Produkt, ob ein Alkalihydrogencarbonats und/oder Alkalicarbonat dem Katholyten entnommen werden soll, und je nach Alkalimetall, kann für einen möglichst vorteilhaften Auskristallisationsprozess auch ein zweites Abscheidebecken vorgesehen sein. Dieses ist dann typischerweise in Katholytkreislaufrichtung nach dem ersten Abscheidebecken angeordnet.

Je nach eingesetztem Kathodenmaterial entstehen bei der Reduktion von Kohlenstoffdioxid unterschiedliche Produkte: Beispielsweise entstehen Kohlenmonoxid, Ethylen, Methan, Ethanol oder Monoethylenglykol. In all diesen Fällen entstehen außerdem Hydroxidionen, welche durch überschüssiges Kohlenstoffdioxid zu Hydrogencarbonat neutralisiert werden. Die Quelle der Alkalikationen liegt im Anodenraum. Durch die Membran hindurch kompensiert ein Kationenstrom den durch die angelegte Spannung bedingten elektrischen Strom. Beispielsweise werden die Alkalikationen und die Chloridanionen in Form eines Chloridsalzes in den Anolyten zu dosiert. Während die Chloridanionen an der Anode zu Chlor oxidiert werden und als Chlorgas den Anolytkreislauf verlassen, wandern die Alkalikationen durch die Membran in den Katholytkreislauf, wo sie im

Kathodenraum mit dem dort entstehenden Carbonat oder Hydrogencarbonat zu einem Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat reagieren und insbesondere über den separaten Produktausschluss des Abscheidebeckens den Katholytkreislauf verlassen.

5

Das erfindungsgemäße Elektrolysesystem hat den Vorteil, neben Chlor zusätzlich wenigstens ein Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonat als chemischen Wertstoff zu erzeugen. Ob Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat entsteht hängt z.B. vom Alkalimetall und vom Verwertungsverfahren ab. In wässriger Lösung etwa ist die Löslichkeit ausschlaggebend. Das schwerlöslichere Carbonat oder Hydrogencarbonat kristallisiert aus. Bei Natrium und Kalium ist es das Hydrogencarbonat, das schwerlöslicher als das Carbonat ist und dann in einem Folgeschritt kalziniert werden muss. Die Verbrennung von Natrium in Kohlenstoffdioxid ist ein Beispiel, bei dem Kohlenstoffmonoxid und direkt Natriumcarbonat Na_2CO_3 erzeugt wird.

20 Darüber hinaus dient das beschriebene Elektrolysesystem der Kohlenstoffdioxidverwertung und es kann auch damit typischerweise noch wenigstens ein dritter Wertstoff, wie beispielsweise Kohlenstoffmonoxid, Ethylen, Methan, Ethanol oder Monoethylenglykol bereitgestellt werden. Über die sehr vorteilhafte Ausnutzung des Ausgleichsstroms durch die Kationen ist damit ein Elektrolysesystem geschaffen, welches eine kontinuierliche Hydrogencarbonatproduktion ermöglicht.

Wie bereits beschrieben, folgt der eigentlichen Kathodenreaktion, in der das Kohlenstoffdioxid reduziert wird, eine Folge-
30 gereaktion, nämlich die Neutralisierung der Hydroxidionen (OH^-). Diese werden insbesondere durch überschüssiges Kohlenstoffdioxid zu Hydrogencarbonat (HCO_3^-) neutralisiert. Dies hat zum einen die Wirkung, dass der pH-Wert im Kathodenraum dadurch in einem pH-Wertbereich von 6 bis 8 gepuffert wird.
35 Außerdem hat es die Wirkung, dass die Elektrolytkonzentration kontinuierlich ansteige. Wird aber der Katholyt in einen Katholytkreislauf geführt, d.h. in den Kathodenraum hinein

gepumpt und daraus auch wieder abgeleitet, kann dem Katholyten das im Kathodenraum entstandene Hydrogencarbonat entnommen werden. Dazu ist insbesondere im Katholytkreislauf, beispielsweise aber auch im Anolytkreislauf, jeweils wenigstens eine Pumpe angeordnet, die für einen Elektrolytkreislauf 5 sorgt.

Anschließend an die Neutralisierungsreaktion der Hydroxidionen (OH^-) mit überschüssigem Kohlenstoffdioxid zu 10 Hydrogencarbonationen (HCO_3^-) reagieren diese bevorzugt mit Alkalkationen weiter zu Alkalihydrogencarbonaten. Die Alkalkationen, die im Kathodenraum vorliegen, entstammen dem Anodenraum, in den sie zunächst insbesondere als Alkalichlorid als Oxidationsedukt oder in Form eines anderen Alkalisalzes, z.B. zur Erhöhung der Leitfähigkeit, eingebracht wurden. 15 In den Anodenraum nachgeführt werden die Alkalkationen bevorzugt als Alkalichlorid. Die Membran zwischen dem Anoden- und Kathodenraum ist dabei insbesondere so gewählt, dass der Kationenstrom vom Anodenraum zur Kathode hin im elektrischen 20 Feld des Elektrolyseurs gewährleistet ist. Die Temperatur- und auch pH-Wertabhängigkeit der Löslichkeit von Alkalihydrogencarbonaten führt nun dazu, dass unterschiedliche Prozesse zur Auskristallisation bzw. zur Entnahme aus dem Katholyten vorgenommen werden:

25 Zum einen kann die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit der als Elektrolyseprodukt erwünschten Alkalihydrogencarbonate genutzt werden. Dazu umfasst das Abscheidebecken vorzugsweise eine Kühlvorrichtung, mittels der der Katholyt im Gegensatz 30 zum Temperaturbereich, der im Elektrolyseur vorherrscht, um mehrere Grad Kelvin abgekühlt wird. Bevorzugt liegt die eingestellte Temperaturdifferenz vom Abscheidebecken zum Elektrolyseur bei mindestens 15 K, insbesondere mindestens 20 K. Je nach Elektrolytkonzentration im Katholyten und je nach 35 dem, mit welchen Alkalkationen das Hydrogencarbonat gebildet ist, kann auch eine Temperaturdifferenz zwischen 30 K und 50 K besonders geeignet sein. Die Temperaturdifferenz zwischen

Elektrolyseur und Abscheidebecken kann in einem Temperaturbereich zwischen 5 K und 70 K liegen.

Die Absenkung der Temperatur im Abscheidebecken hat den zusätzlichen Vorteil für das Gesamtsystem, dass eine Abkühlung im Katholytkreislauf vor der Rückführung des Katholyten in den Kathodenraum erfolgt. Somit wird eine zu hohe systembedingte Wärmeentwicklung, gerade im Elektrolyseur vermieden. Aber eine gegebenenfalls extra für diesen Zweck vorgesehene Kühleinrichtung kann eingespart werden.

Auch bei der Abscheidemethode der Auskristallisation des Alkalihydrogencarbonats mittels Abkühlung des Katholyten werden bevorzugt pH-Wertpuffer eingesetzt, die beispielsweise in einem Pufferreservoir dem Abscheidebecken und/oder dem Katholytkreislauf und/oder dem Kathodenraum zur Verfügung gestellt werden, um das Katholytvolumen entsprechend zu puffern.

Der pH-Wert des Katholyten kann auch als solcher für die Steuerung des Abscheidvorgangs des Alkalihydrogencarbonats aus dem Elektrolyten herangezogen werden. Dazu wird insbesondere der pH-Wert im Kathodenraum zunächst auf einem höheren Wert, z.B. bei 8 oder höher gehalten. Dies kann das Gleichgewicht zugunsten des Alkalicarbonats im Gegensatz zum Alkalihydrogencarbonat verschieben. Zur Auskristallisation im Abscheidebecken wird dann der pH-Wert abgesenkt, bevorzugt auf einen Wert von 6 oder weniger, was zur Bildung und Auskristallisation des Alkalihydrogencarbonats führt. Die pH-Wertabsenkung geschieht typischerweise durch Einblasen von Kohlenstoffdioxid in das Abscheidebecken.

Je nach dem, mit welchem Alkalikation das Hydrogencarbonat reagiert, und abhängig vom pH-Wert im Kathodenraum, kann zunächst ein Alkalihydrogencarbonat oder ein Alkalicarbonat gebildet werden. Insbesondere können die beiden beschriebenen Vorgehensweisen zur Entnahme des erwünschten Produktes aus dem Katholyten auch kombiniert werden. In manchen Fällen,

z.B. bei der Bildung von Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 , kann beispielsweise das Natriumcarbonat Na_2CO_3 auch im Nachhinein aus dem auskristallisierten Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 durch Erhitzen gewonnen werden. Dann wird sogar bevorzugt zu-
5 nächst Hydrogencarbonat erzeugt, abgeschieden, und im Nachgang der gewünschte Mengenanteil davon zu Carbonat weiterverarbeitet.

Die pH-Wertabhängigkeit der Hydrogencarbonat- oder Carbonationen ist z.B. in Figur 6 in einem Hagg-Diagramm für eine
10 Natriumcarbonatlösung gezeigt.

In dem Elektrolysesystem ist bevorzugt auch im Anolytkreislauf ein Pufferreservoir vorgesehen, welches insbesondere
15 auch zum Einbringen bzw. Nachliefern von Alkalichlorid in den Elektrolyten dienen kann, um den Salzgehalt im Anolyten zu halten.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Elektrolysesystems weist der Katholyt wenigstens ein Lösemittel auf, insbesondere
20 Wasser. Typischerweise wird mit wässrigen Elektrolyten und dementsprechend wasserlöslichen Leitsalzen gearbeitet. Der Leitsalzgehalt kann über die Zugabe von weiteren Carbonaten, Hydrogencarbonaten aber auch Sulfaten oder anderen Leitsalzen
25 erhöht werden, um die Leitfähigkeit des Elektrolyten im Katholyt- sowie auch im Anolytkreislauf zu erhöhen, was im Gesamtsystem zu einer Erhöhung des Stoffumsatzes führt. Je nachdem, welche und in welchen Mengen zusätzliche Leitsalze im Katholytkreislauf enthalten sind, muss der Auskristallisationsprozess entsprechend angepasst werden, um das gewünschte
30 Produkt in möglichst reiner Form zu extrahieren. Eingesetzte Leitsalze werden daher typischerweise so gewählt, dass deren Löslichkeit sich signifikant von der des Alkalihydrogencarbonats bzw. des Alkalicarbonats unterscheidet.

35

Typischerweise weist das Elektrolysesystem auf der Anolytseite eine Gasabtrennungseinrichtung auf, welche ausgestaltet ist, die Chlorgasabtrennung aus dem Anolyten vorzunehmen.

Auch im Katholytkreislauf kann eine Gasabtrennungseinrichtung vorgesehen sein, z.B. wenn dieser durch Einsatz einer Silber enthaltenden Kathode auf die Kohlenstoffmonoxidgas-Erzeugung ausgerichtet ist. Im Anolyt- sowie im Katholytkreislauf können
5 zusätzliche Einrichtungen für Zu- oder Auslässe aus dem System oder zusätzliche Pufferreservoirs vorgesehen sein.

Die Art und Qualität der eingesetzten Membran im Elektrolyseur trägt letztendlich wesentlichen Anteil daran, wie rein
10 das auskristallisierte Produkt ist. Wird als Membran lediglich ein Separator eingesetzt, können beispielsweise auch Chloridanionen in den Kathodenraum diffundieren, selbst entgegen des elektrischen Feldes im Elektrolyseur, so dass neben Hydrogencarbonat gegebenenfalls auch Chloride entstehen. Daher wird in dem beschriebenen Elektrolysesystem bevorzugt eine
15 kationenleitende Membran eingesetzt, die nahezu ausschließlich Kationen passieren können. Eine rein anionenleitende Membran ist dementsprechend nicht von Vorteil.

20 Das beschriebene Reduktionsverfahren zur Kohlenstoffdioxidverwertung mittels eines Elektrolysesystems, wie oben stehend beschrieben wurde, umfasst folgende Schritte: Ein Katholyt und Kohlenstoffdioxid wird in einen Kathodenraum eingebracht und dort in Kontakt mit einer Kathode gebracht. Im Inneren
25 des Kathodenraums weist dieser Katholyt Alkalkationen auf, die durch die Membran, die Anoden- und Kathodenraum trennt, hindurch wandern. Zumindest ein Teil des Katholytvolumens wird in ein Abscheidebecken eingeleitet und dort ein Alkalihydrogencarbonat und/oder ein Alkalicarbonat auskristallisiert. Außerdem wird ein Anolyt, welcher Chloridanionen aufweist, in einen Anodenraum eingebracht und dort in Kontakt
30 mit einer Anode gebracht, an der Anode werden die Chloridanionen zur Chlor oxidiert und dieses als Chlorgas über eine Gasabtrennungseinrichtung aus dem Anolyten abgetrennt. Typischerweise erfolgt dieses Reduktionsverfahren so, dass Anolyt und Katholyt jeweils in einem voneinander getrennten Kreislauf geführt wird, d.h. es sind zwei Pumpen im
35

Elektrolysesystem vorgesehen, die zumindest an einer Stelle im Kreislauf einen Transport des Katholyten durch den Kathodenraum und einen Transport des Anolyten durch den Anodenraum bewirken. Die Kreisläufe sind durch die Membran im Elektrolyseur voneinander getrennt, welche idealerweise ausschließlich einen Kationentransport aus dem Anodenraum in den Kathodenraum zulässt. Insbesondere werden die im Kathodenraum benötigten Alkalikationen aus dem Anodenraum erhalten. Der Anolyt weist dazu bevorzugt ein Alkalichlorid auf, dieses kann dementsprechend als Leitsalz aber auch als Elektrolyseedukt gleichermaßen eingesetzt werden. Alternativ kann das Alkalichlorid im Anolyten als Elektrolyseedukt und ein zusätzliches Leitsalz, z.B. ein Sulfat, ein Phosphat et cetera, bevorzugt ein Alkalisulfat, eingesetzt werden. Alternativ können auch Ammoniumsalze oder deren Homologe eingesetzt werden.

Imidazoliumsalze oder andere ionische Flüssigkeiten können die Selektivität der Elektrode, besonders der Kathode, positiv beeinflussen.

Typischerweise wird bei dem Reduktionsverfahren bei der Reduktion des Kohlenstoffdioxids an der Kathode Kohlenstoffmonoxid, Ethylen, Methan, Ethanol und/oder Monoethylenglykol erzeugt. Dazu wird eine entsprechende Kathode als Katalysator dieser Reaktionen eingesetzt. Die Kathode weist dazu bevorzugt Kupfer auf. Der große Vorteil dieses Reduktionsverfahrens ist, dass neben der Kohlenstoffdioxidverwertung zusätzlich chemische Wertstoffe erzeugt werden können.

In einer Ausführungsform des Reduktionsverfahrens werden die bei der Kohlenstoffdioxidreduktion entstehenden Hydroxidionen mit überschüssig vorhandenem Kohlenstoffdioxid zu Hydrogencarbonationen umgewandelt. Die Hydrogencarbonaterzeugung direkt im Kathodenraum hat den Vorteil, dass diese direkt mit im Kathodenraum vorhandenen Alkalikationen weiter reagieren können zu einem weiteren interessanten Wertstoff, wie er sonst in separaten Herstellungsprozessen produziert werden müsste.

Um diesen Wertstoff dem System zu entnehmen, wird insbesondere zumindest ein Teil des Katholytvolumens in ein Abscheidebecken eingeleitet und dort um wenigstens 15 K, bevorzugt um wenigstens 20 K abgekühlt. Hier wird also die Temperaturabhängigkeit der Carbonatlöslichkeit ausgenutzt, um den Wertstoff aus dem Katholytkreislauf zu entnehmen. Die Temperaturdifferenz von Abscheidebecken zu Elektrolyseur kann auch mehr als 30 K betragen, insbesondere auch mehr als 50 K, je nach vorliegendem zu extrahierendem Alkalihydrogencarbonat und auch abhängig davon, welche weiteren Salze im Kreislauf vorhanden sind. Die Temperaturdifferenz zwischen Elektrolyseur und Abscheideeinheit kann zwischen 5 K und 70 K betragen.

In einer alternativen Variante zur Extraktion des Hydrogencarbonatproduktes aus dem Katholytvolumen wird die Abhängigkeit der Löslichkeit vom pH-Wert ausgenutzt. Dieses Verfahren kann mit dem temperaturabhängigen Verfahren kombiniert werden.

In einer Ausführungsform des Reduktionsverfahrens wird dazu zumindest ein Teil des Katholytvolumens in ein Abscheidebecken eingeleitet und dort dessen pH-Wert insbesondere mittels Einblasen von Kohlenstoffdioxid von über 8 auf einen pH-Wert von 6 oder weniger abgesenkt. Gerade das Puffern des pH-Werts auf einen Wert über 8 im Kathodenraum bringt den Vorteil, das Ausfällen des Alkalihydrogencarbonats im Kathodenraum selbst zu verhindern.

Das Reduktionsverfahren kann so vorgenommen werden, dass das ausgefällte Alkalihydrogencarbonat durch Erhitzen zu Alkali-carbonat umgewandelt wird. Dies kann direkt im Anschluss an die Auskristallisation des Hydrogencarbonats im Abscheidebecken vorgenommen werden oder separat von dem beschriebenen Elektrolysesystem erfolgen.

Alternativ zur Temperaturmethode der Auskristallisation oder zur temperaturunterstützten Auskristallisation oder auch in Kombination mit dieser kann der Prozess so gefahren werden,

dass der pH-Wert im Kathodenraum im oberen Limit der Reaktion um 8 oder höher gehalten wird, so dass das Gleichgewicht zunächst zugunsten von Natriumcarbonat verschoben ist:



Dazu muss die Kohlenstoffdioxidzufuhr in das System sehr gut kontrolliert werden, um in dieses basische Regime zu gelangen und dieses zu halten. Im Abscheidebecken würde dann der pH-
10 Wert zur optimalen Abscheidung des Natriumhydrogencarbonats durch Einblasen von Kohlenstoffdioxid gesenkt und somit die Gleichgewichtsreaktion wieder zugunsten von Natriumhydrogencarbonat verschoben.

15 Das Verfahren ist aber nicht auf Natriumhydrogencarbonat beschränkt. Beispielsweise kann auch Kaliumhydrogencarbonat in diesem Verfahren hergestellt werden. Analog zum beschriebenen Abscheideverfahren für Natriumhydrogencarbonat kann auch das Kaliumhydrogencarbonat aus einem reinen Kaliumhydrogen-
20 carbonatelektrolyten durch Absenken der Temperatur im Abscheidebecken auskristallisiert werden. Bei 20°C beträgt die Löslichkeit von Kaliumhydrogencarbonat 337 g/l, bei 60°C 600 g/l.

25 Etwas anders muss vorgegangen werden, wenn ein zusätzliches Leitsalz, z.B. Kaliumsulfat (K_2SO_4) eingesetzt werden soll. Dieses hat eine geringere Löslichkeit von 111,1 g/l bei 20°C und 250 g/l bei 100°C, was dazu führt, dass im gemischten Elektrolyten immer zunächst das Kaliumsulfat ausfallen würde.
30 Um das Kaliumhydrogencarbonat (KHCO_3) aus einem Elektrolyten, der sowohl Kaliumsulfat als auch Kaliumhydrogencarbonat enthält, zu gewinnen, muss folgendermaßen vorgegangen werden: Im Abscheidebecken AB kristallisiert bevorzugt Kaliumsulfat K_2SO_4 aus, welches im Anschluss, also in Kreislaufrichtung
35 nach dem Abscheidebecken AB, dem Elektrolyten wieder zugeführt werden kann. Das Elektrolytvolumen, dem das Kaliumsulfat K_2SO_4 bereits entzogen wurde, wird dann, bevorzugt in einem weiteren Abscheidebecken, aufkonzentriert, d.h. der

Kaliumhydrogencarbonatlösung wird z.B. durch Abkühlung das Wasser entzogen, um das kristalline Material zu erhalten.

Prinzipiell ist dieses Verfahren auch für andere Kationen
5 bzw. Mischungen von Kationen anwendbar. Durch die Migration der Kationen konzentriert sich der Katholyt dabei so weit auf, bis sich das am schwersten löslichste Salz oder Doppelsalz abscheidet. Dabei ist wichtig, dass der Prozess der Aufkonzentration und Abscheidung nicht im Kathodenraum also
10 nicht in der Elektrolysezelle selbst erfolgt, sondern der Katholyt dafür in ein im Elektrolysesystem integriertes Abscheidebecken transportiert wird. Über einen weiteren zusätzlichen physikalischen oder chemischen Unterschied zwischen Elektrolysezelle und Abscheidebecken, also z.B. über
15 einen Temperatur-, pH-Wert- oder Druckgradienten wird die Abscheidung im Abscheidebecken erreicht oder begünstigt. Eine geeignete Druckdifferenz zwischen Elektrolysezelle und Abscheidebecken kann bis zu 100 bar betragen. Bevorzugt würde eine Druckdifferenz zwischen 2 bar und 20 bar gewählt werden.
20 Ein erhöhter Druck im Abscheidebecken würde die Hydrogencarbonatbildung begünstigen.

Auf Anodenseite sind grundsätzlich auch alternative Anodenreaktionen denkbar, allerdings ist die Kopplung mit der Chlorproduktion die wirtschaftlich sinnvollste, da der Chlormarkt
25 bei ca. 75 Millionen Tonnen pro Jahr liegt. Die heutige Produktion an Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) liegt bei ca. 50 Millionen Tonnen im Jahr, die bisher über den energetisch ungünstigen Solvay-Prozess hergestellt werden.

30 Mit dem beschriebenen Elektrolysesystem und Reduktionsverfahren ist es möglich, elektrochemisch kontinuierlich und gleichzeitig drei Wertstoffe zu erzeugen: An der Kathode wird aus der Kohlenstoffdioxid-Reduktion ein Wertstoff wie Kohlenmonoxid, Ethylen, Methan, Ethanol oder Monoethylenglykol gewonnen, als Folgeprodukt dieser Reduktion entstehend im Kathodenraum Natriumhydrogencarbonat und/oder Natriumcarbonat
35 als Koppelprodukt und auf Anodenseite wird Chlor produziert.

Beispiele und Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden noch in exemplarischer Weise mit Bezug auf die Figuren 1 bis 6 der angehängten Zeichnung beschrieben:

5

Figur 1 zeigt in schematischer Darstellung ein Elektrolysesystem mit Kohlenstoffdioxid-Reservoir und Abscheidebecken,

10

Figur 2 zeigt in schematischer Darstellung ein Elektrolysesystem mit Gasdiffusionselektrode,

Figur 3 zeigt in schematischer Darstellung einen PEM-Aufbau einer Elektrolysezelle,

15

Figur 4 zeigt in schematischer Darstellung eine PEM-Halbzelle gekoppelt mit einer Gasdiffusionselektrode,

20

Figur 5 zeigt in schematischer Darstellung eine PEM-Halbzelle gekoppelt mit einer hinterströmten Kathode und

Figur 6 zeigt ein Hagg-Diagramm.

25

In den Figuren 1 und 2 sind in schematischer Darstellung Beispiele für Elektrolysesysteme zur Kohlenstoffdioxidreduktion gezeigt, welche gleichermaßen als Flussdiagramme für den beschriebenen Reduktionsprozess gelesen werden können. Auf der linken Seite ist jeweils der Anolytkreislauf AK, auf der rechten Seite der Katholytkreislauf KK gezeigt. Verbunden sind diese beiden Kreisläufe AK, KK über den Elektrolyseur E1, E2, dessen Anodenraum AR und Kathodenraum KR über eine Membran M miteinander verbunden bzw. über diese voneinander getrennt sind. Als Membran M wird bevorzugt eine kationenleitende Membran M eingesetzt. Im Anodenraum AR ist eine Anode A, im Kathodenraum KR eine Kathode K angeordnet, welche über eine Spannungsquelle U elektrisch verbunden sind. Beide

30
35

Kreisläufe AK, KK weisen bevorzugt jeweils eine Pumpe P1, P2 auf, welche die Elektrolyten durch den Elektrolyseur pumpen. Zusätzlich können Einrichtungen N1, N2, N3 in beiden Kreisläufen AK, KK an unterschiedlicher Stelle der Flussrichtung vorhanden sein, welche zusätzliche Zu- oder Abflüsse oder als Pufferreservoirs sein können. Im Anolytkreislauf AK ist zumindest eine Gasabscheideeinrichtung G2 mit einem Produktauslass PA2 vorgesehen, über welche das Produkt Chlorgas Cl_2 entnommen werden kann. Im Katholytkreislauf KK ist ebenso zumindest eine Gasabscheideeinrichtung G1 mit Produktauslass PA1 vorgesehen, über welche beispielsweise das Elektrolyseprodukt Kohlenstoffmonoxid CO , beispielsweise auch Wasserstoff H_2 entnommen werden kann. Aber auch weitere Elektrolyseprodukte, wie Ethylen, Methan, Ethanol, Monoethylenglykol können über diesen oder beispielsweise über einen weiteren Produktauslass dem System entnommen werden. Der Elektrolyseur E1, E2 weist beispielsweise eine Gasdiffusionselektrode GDE für den Kohlenstoffdioxideinlass auf.

Im Fall des in Figur 1 gezeigten Elektrolyseurs E1 ist ein Zweikammeraufbau gewählt und das Kohlenstoffdioxid CO_2 wird über ein Reservoir CO_2 -R und in Kreislaufrichtung vor dem Kathodenraum KR in den Elektrolyten eingebracht. Der Katholytkreislauf KK weist in beiden gezeigten Fällen ein Abscheidebecken AB auf, welches direkt in den Kreislauf eingebunden sein kann oder durch welches nur ein Teil des Katholytvolumens geführt wird. Dazu kann, wie in den Figuren 1 und 2 gezeigt, ein Abzweig des Kreislaufs KK vorgesehen sein. Das Abscheidebecken AB oder mehrere hintereinandergeschaltete Abscheidebecken, können beispielsweise mit einer Kühleinrichtung oder mit einem Pufferreservoir PR verbunden sein, so dass die Auskristallisation des Hydrogencarbonats durch Einstellen einer Temperaturdifferenz, Druckdifferenz oder pH-Wertdifferenz zum Elektrolyseur E1, E2 begünstigt wird. Des Weiteren weist das Abscheidebecken AB einen Produktauslass PA3 auf. Mehrere hintereinandergeschaltete Abscheidebecken würden jeweils einen Produktauslass aufweisen.

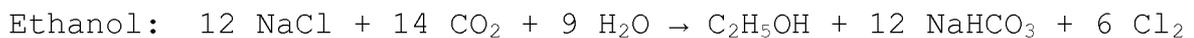
In den Figur 1 und 2 sind also Elektrolysesysteme gezeigt, wie sie für eine Ausführung der Erfindung eingesetzt werden können. In diesem Aufbau wird darauf geachtet, dass separate Anolyt- AK und Katholytkreise KK vorhanden sind. Die verwendeten Elektrolyte werden dann kontinuierlich durch die Elektrolysezelle E1, E2, d.h. durch den Anodenraum AR und durch den Kathodenraum KR gepumpt. Dazu sind in dem Aufbau in jedem der beiden Kreisläufe AK, KK jeweils eine Pumpe P1, P2 vorgesehen. Der Aufbau kann Materialien aus Kunststoff, kunststoffbeschichtetes Metall oder Glas aufweisen. Als Vorratsgefäße können Glaskolben eingesetzt werden, die Zelle selbst ist bspw. aus PTFE, die Schläuche aus Neopren.

Der Elektrolyseur E1, E2, wie er in den gezeigten Elektrolysesystemen verbaut ist, kann auch einen anderen Aufbau aufweisen, wie er beispielsweise in den Figuren 3 bis 5 gezeigt ist. Eine alternative Elektrolysezelle ist die nach dem Polymerelektrolytmembranaufbau (PEM-Aufbau). In diesem Fall liegt zumindest eine Elektrode direkt an der Polymerelektrolytmembran PEM an. Entsprechend kann die Elektrolysezelle als PEM-Halbzelle ausgestaltet sein, wie in den Figuren 4 und 5 gezeigt, in denen die Anodenseite als PEM-Halbzelle ausgestaltet ist, also die Anode A in direktem Kontakt mit der Membran PEM angeordnet ist und der Anodenraum AR auf der membranabgewandten Seite der Anode A angeordnet ist.

In den Fällen, wie in Figur 4 und 5 gezeigt, ist die Kathode K porös und zumindest teilweise gasdurchlässig und/oder elektrolytdurchlässig ausgeführt. In der Figur 4 ist die Anoden-PEM-Halbzelle mit einer Gasdiffusionselektrode GDE zum Einbringen des Kohlenstoffdioxids CO₂ in den Kathodenraum KR kombiniert. Außerdem ist in der Figur 5 eine hinterströmte Kathode K gezeigt, deren Kathodenraum KR über die Kathode K mit einem Gasreservoir verbunden ist. Das Gasreservoir weist dabei seinerseits zumindest einen Gaseinlass GE und gegebenenfalls Gasauslass GA auf. Eine solche Ausführungsform wird bisher beispielsweise als Sauerstoffverzehrelektrode eingesetzt, z.B. bei der Herstellung von Natronlauge. Dann würde

die Kathode K mit Sauerstoff hinterströmt. Die Sauerstoffver-
 zehrkathode kann beispielsweise dazu eingesetzt werden, die
 Wasserstoffbildung H_2 im Kathodenraum KR zu vermeiden zugun-
 sten einer Reaktion hin zu Wasser H_2O . Dabei senkt die Wasser-
 5 bildungsenergie die notwendige Systemspannung U und bewirkt
 somit einen geringeren Energieverbrauch des Elektrolysesys-
 tems. Da die Kathode K einer Sauerstoffverzehrelektrode vor-
 nehmlich aus Silber besteht, kann sie auch die Kohlenstoffdi-
 oxidreduktion katalysieren. Wird kein Sauerstoff zur Verfü-
 10 gung gestellt, kann die Sauerstoffverzehrreaktion nicht ab-
 laufen. Stattdessen findet die Kohlenstoffdioxidreduktion zu
 Kohlenstoffmonoxid CO mit einer gewissen Wasserstoffbildung
 statt.

15 Wird beispielsweise als Alkalimetall Natrium gewählt, laufen
 bei Einsatz einer kupferhaltigen Kathode K folgende Reaktio-
 nen im Kathodenraum KR ab:



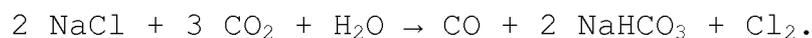
25 Monoethylenglykol:



Bei einer silberhaltigen Kathode K würde folgende Reaktion an
 der Kathode K ablaufen:

30

Kohlenstoffmonoxid:



Diese Gleichungen beschreiben den Summenprozess in der Elekt-
 35 rolysezelle. Das Chlorgas Cl_2 entsteht, wie beschrieben,
 durch Oxidation der Chloridanionen Cl^- an der Anode A, die
 anderen Elektrolyseprodukte entstehen an der Kathode K bzw.
 durch Folgereaktionen im Kathodenraum KR.

Das Beispiel Natrium ist besonders geeignet, da sich das Natriumhydrogencarbonat sehr gut aus dem Elektrolyten abscheiden lässt. Außerdem handelt es sich bei Natriumhydrogencarbonat und Natriumcarbonat um wichtige, häufig benötigte chemische Wertstoffe. Die weltweite jährliche Natriumcarbonatproduktion liegt bei etwa 50 Millionen Tonnen, wie beispielsweise dem Roskill-Marktbericht „Soda Ash: Market Outlook to 2018“, available from Roskill Information Services Ltd, E-Mail: info@roskill.co.uk, www.roskill.co.uk/soda-ash, zu entnehmen ist.

Die Löslichkeit von Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 in Wasser H_2O ist vergleichsweise gering und zeigt auch eine starke Temperaturabhängigkeit, s. Tabelle 2.

Molekularformel	KHCO ₃	K ₂ SO ₄	K ₃ PO ₄	KI	KBr	KCl	NaHCO ₃	Na ₂ SO ₄
Molarmasse in g/mol	100.1	174.3	212.3	166.0	119.0	74.6	84.01	142.04
Löslichkeit in H ₂ O bei 20°C:								
In g/l	337	111	900	1400	678	344	96	170
In mol/l	3.37	0.64	4.24	8.43	5.70	4.61	1.19	1.14
Leitfähigkeiten σ in mS/cm:								
Bei 0.05M	4.8	9.9	17.3	7.2	7.7	7.4	5.8	14.8
Bei 0.1M	9.1	19.2	30.1	14.0	14.3	13.8	28.1	51.6
Bei 0.5M	38.9	(69.9)	108	65.2	67.5	62.8		

Tabelle2

In der Tabelle 2 sind weitere Salze, Kaliumhydrogencarbonat KHCO₃, Kaliumsulfat K₂SO₄, Kaliumphosphat K₃PO₄, Kaliumiodid KI, Kaliumbromid KBr, Kaliumchlorid KCl, Natriumhydrogencarbonat NaHCO₃, Natriumsulfat Na₂SO₄ aufgeführt, die bevorzugt eingesetzt werden können. Aber auch andere Sulfate, Phosphate, Iodide oder Bromide können zur Erhöhung der Leitfähigkeit im Elektrolyten eingesetzt werden. Durch ständiges Zuführen des Kohlenstoffdioxids müssen Carbonate bzw. Hydrogencarbonate nicht zugeführt werden, sondern werden im Betrieb im Kathodenraum KR gebildet.

Die Löslichkeit von Natriumhydrogencarbonat NaHCO₃ in Wasser beträgt 69 g/l bei 0°C, 96 g/l bei 20°C, 165 g/l bei 60°C und 236 g/l bei 100°C. Natriumcarbonat NaCO₃ löst sich hingegen vergleichsweise gut, dessen Löslichkeit liegt bei 217 g/l bei 20°C. Bei fortlaufender Elektrolyse neigt also das Natriumhydrogencarbonat NaHCO₃ zu einer Auskristallisation in der Elektrolysezelle E1, E2. Dem kann über eine erhöhte Temperatur, wie sie ohnehin durch den Betrieb des Systems entsteht und auch durch eine entsprechende pH-Wertpufferung entgegengewirkt werden. Das Natriumhydrogencarbonat NaHCO₃ soll erst im Abscheidebecken AB aus dem Elektrolyten auskristallisieren.

ren. Durch das Umpumpen des Elektrolyten in einen Kreislauf
KK wird das im Kathodenraum KR gebildete Natriumhydrogencar-
bonat NaHCO_3 aus diesem herausgeführt und der
Katholytkreislauf KK kann durch ein Abscheidebecken AB hin-
5 durch verlaufen oder es erfolgt ein Abzweig eines Teilvolu-
mens des Katholyten in ein Abscheidebecken AB, in dem z.B.
durch die Abkühlung des Elektrolyten das Natriumhydrogencar-
bonat NaHCO_3 auskristallisiert und somit gewonnen werden
kann. Da sich die Elektrolysezellen E1, E2 im Betrieb durch
10 Prozessverluste ohnehin stark erwärmen, kann es zur effektiven
Auskristallisation auf Temperaturdifferenzen von bis zu
70 K zwischen Kathodenraum KR und Abscheidebecken AB kommen.
Bevorzugt wird in einem Bereich zwischen 30 K und 50 K Tempe-
raturdifferenz gearbeitet. Insbesondere mit einer Temperatur-
15 differenz von mindestens 15 K oder sogar mindestens 20 K.

Enthält der Katholyt noch weitere Zusätze zur Leitfähigkeits-
steigerung und damit Erhöhung der Energieeffizienz, minimiert
also ein zusätzliches Leitsalz die ohmschen Verluste im
20 Elektrolyten, muss dies bei der Auskristallisation des Natri-
umhydrogencarbonats NaHCO_3 berücksichtigt werden, um ein mög-
lichst reines Produkt zu erhalten. Bevorzugt wird ein Hydro-
gensulfat HSO_4^- oder Sulfat SO_4^{2-} als Leitzusatz eingesetzt.
Dies kann beispielsweise Natriumsulfat Na_2SO_4 oder Natrium-
25 hydrogensulfat NaHSO_4 sein. Die Löslichkeit von Natriumhydro-
gensulfat NaHSO_4 beträgt 1080 g/l bei 20°C und die von Natri-
umsulfat Na_2SO_4 beträgt 170 g/l bei 20°C , s. Tabelle 2. Bei
diesem großen Löslichkeitsunterschied zu Natriumhydrogencar-
bonat NaHCO_3 ist gewährleistet, dass im Abscheidebecken be-
30 vorzugt Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 auskristallisiert. Die-
se Variante des Reduktionsverfahrens hat den immensen Vor-
teil, dass dieses im Grunde den für die
Natriumhydrogencarbonatherstellung bislang standardmäßig ein-
gesetzten Solvay-Prozess ersetzen kann. Das Solvay-Verfahren
35 zur Natriumhydrogencarbonatherstellung hat nämlich einen gro-
ßen Nachteil, nämlich dass es sehr große Mengen an Wasser
verbraucht. Außerdem werden pro Kilogramm Soda, also Natrium-
carbonat Na_2CO_3 , in etwa auch ein Kilogramm unverwendbares

Kalziumchlorid CaCl_2 erzeugt, welches zumeist ins Abwasser und damit in Flüsse und Meere abgegeben wird. Bei einer Jahresherstellung von 50 Millionen Tonnen Natriumcarbonat Na_2CO_3 beträgt dies also auch in etwa 50 Millionen Tonnen Kalziumchlorid CaCl_2 .

Die neben dem Solvay-Prozess verfügbaren natürlichen Quellen für Soda Na_2CO_3 reichen bei Weitem nicht aus. Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 kommt als natürliches Mineral Nahcolith in den Vereinigten Staaten von Amerika vor. Es tritt meist feingewirkt in Ölschiefer auf und kann dann als Beiprodukt der Ölförderung gewonnen werden. Ein Bergbau besonders reicher Nahcolith-Horizonte wird im Bundesstaat Colorado betrieben. Die jährliche Förderung jedoch lag im Jahre 2007 bei lediglich 93.440 Tonnen. Außerdem kommt es beispielsweise in Sodaseen in Ägypten, in der Türkei im Van-See, in Ostafrika, z. B. im Lake Natron und andere Seen des ostafrikanischen Grabens, in Mexiko, in Kalifornien (USA), und als Trona ($\text{Na}(\text{HCO}_3) \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in Wyoming (USA), Mexiko, Ostafrika und in der südlichen Sahara vor.

In der Figur 6 ist zur Verdeutlichung der Abhängigkeit von den Konzentrations- und pH-Wertparametern ein Beispiel für ein Hägg-Diagramm einer 0,05 molaren Lösung von Kohlenstoffdioxid CO_2 gezeigt. In einem mittleren pH-Wert Bereich liegen Kohlenstoffdioxid CO_2 und dessen Salze nebeneinander vor. Während im stark basischen Kohlenstoffdioxid CO_2 bevorzugt als Carbonat CO_3^{2-} , im mittleren pH-Wert-Bereich bevorzugt als Hydrogencarbonat HCO_3^- vorliegt, kommt es bei niedrigen pH-Werten im sauren Milieu zur Austreibung der Hydrogencarbonationen aus der Lösung in Form von Kohlenstoffdioxid CO_2 .

Patentansprüche

1. Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung, umfassend einen Elektrolyseur (E1-E5) mit einer Anode (A) in einem Anodenraum (AR), einer Kathode (K) in einem Kathodenraum (KR), wobei der Kathodenraum (KR) zumindest einen Zugang für Kohlenstoffdioxid (CO₂) aufweist und ausgestaltet ist das zugegangene Kohlenstoffdioxid (CO₂) in Kontakt mit der Kathode (K) zu bringen, wobei der Kathodenraum (KR) einen Katholyten umfasst oder aufnehmen kann, welcher durch den selben Zugang oder einen separaten dem Kathodenraum (KR) zugehen kann, und welcher Alkalkationen aufweist und wobei der Anodenraum (AR) zumindest einen Zugang für einen Anolyten aufweist und einen Anolyten umfasst oder über diesen Zugang aufnehmen kann, wobei der Anolyt Chloranionen aufweist.
2. Elektrolysesystem nach Anspruch 1 mit einem Abscheidebecken (AB), wobei das Abscheidebecken (AB) zur Auskristallisation eines Alkali-Hydrogencarbonats und/oder Alkali-Carbonats aus dem Katholyten ausgestaltet ist und einen Produktauslass (PA3) aufweist.
3. Elektrolysesystem nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Abscheidebecken (AB) eine Kühlvorrichtung aufweist.
4. Elektrolysesystem nach einem der vorstehenden Ansprüche mit wenigstens einem Reservoir (PR), welches so ausgestaltet ist und derart mit dem Kathodenraum (KR) und/oder dem Abscheidebecken (AB) verbunden angeordnet ist, dass es zur Pufferung des Katholyten dient.
5. Elektrolysesystem nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Katholyt wenigstens ein Lösemittel umfasst, insbesondere Wasser.
6. Elektrolysesystem nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Anolyt wenigstens ein wasserlösliches Alkalisalz aufweist.

7. Elektrolysesystem nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Anodenraum (AR) mit einer Gasabtrennungseinrichtung zur Chlorgasabtrennung aus dem Anolyten verbunden ist.

5

8. Elektrolysesystem nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei Anodenraum (AR) und Kathodenraum (KR) durch eine kationenleitende Membran (M) voneinander getrennt sind.

10

9. Reduktionsverfahren zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung mittels eines Elektrolysesystems nach einem der vorstehenden Ansprüche,

bei dem ein Katholyt und Kohlenstoffdioxid (CO₂) in einen Kathodenraum (KR) eingebracht und in Kontakt mit einer Kathode (K) gebracht wird,

15

bei dem an der Kathode (K) Kohlenstoffdioxid (CO₂) reduziert wird,

bei dem ein Anolyt, welcher Chloridanionen (Cl⁻) aufweist, in einen Anodenraum (AR) eingebracht und in Kontakt mit einer

20

Anode (A) gebracht wird,

bei dem an der Anode (A) Chloridanionen (Cl⁻) zu Chlor (Cl₂) oxidiert werden und dieses als Chlorgas über eine Gasabtrennungseinrichtung aus dem Anolyten abgetrennt wird,

bei dem der Anolyt Alkalikationen aufweist, die in den Katholyten migrieren und

25

bei dem zumindest ein Teil des Katholytvolumens in ein Abscheidebecken eingeleitet wird und dort ein Alkali-Hydrogencarbonat und/oder Alkali-Carbonat auskristallisiert.

30

10. Reduktionsverfahren nach Anspruch 9, bei dem an der Kathode (K) Kohlenstoffdioxid (CO₂) zu Kohlenstoffmonoxid (CO), Ethylen (C₂H₄), Methan (CH₄), Ethanol (C₂H₅OH) und/oder Monoethylenglykol (OHC₂H₄OH) reduziert wird.

35

11. Reduktionsverfahren nach Anspruch 10, bei dem die bei der Kohlenstoffdioxidreduktion entstehenden Hydroxidionen (OH⁻) mit überschüssig vorhandenem Kohlenstoffdioxid (CO₂) zu Hydrogencarbonationen (HCO₃⁻) umgewandelt werden.

12. Reduktionsverfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11,
bei dem zumindest ein Teil des Katholytvolumens in ein
Abscheidebecken eingeleitet wird und dort um wenigstens 15
5 Kelvin, bevorzugt wenigstens 20 Kelvin abgekühlt wird.

13. Reduktionsverfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12,
bei dem zumindest ein Teil des Katholytvolumens in ein
Abscheidebecken eingeleitet wird und dort dessen pH-Wert mit-
10 tels Einblasen von Kohlenstoffdioxid (CO₂) von über 8 auf ei-
nen pH-Wert von 6 oder weniger abgesenkt wird.

14. Reduktionsverfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13,
bei dem zumindest ein Teil des Katholytvolumens in ein
15 Abscheidebecken eingeleitet wird und dort ein Alkali-
Hydrogencarbonat auskristallisiert wird, welches im Anschluss
durch Erhitzen in ein Alkali-Carbonat umgewandelt wird.

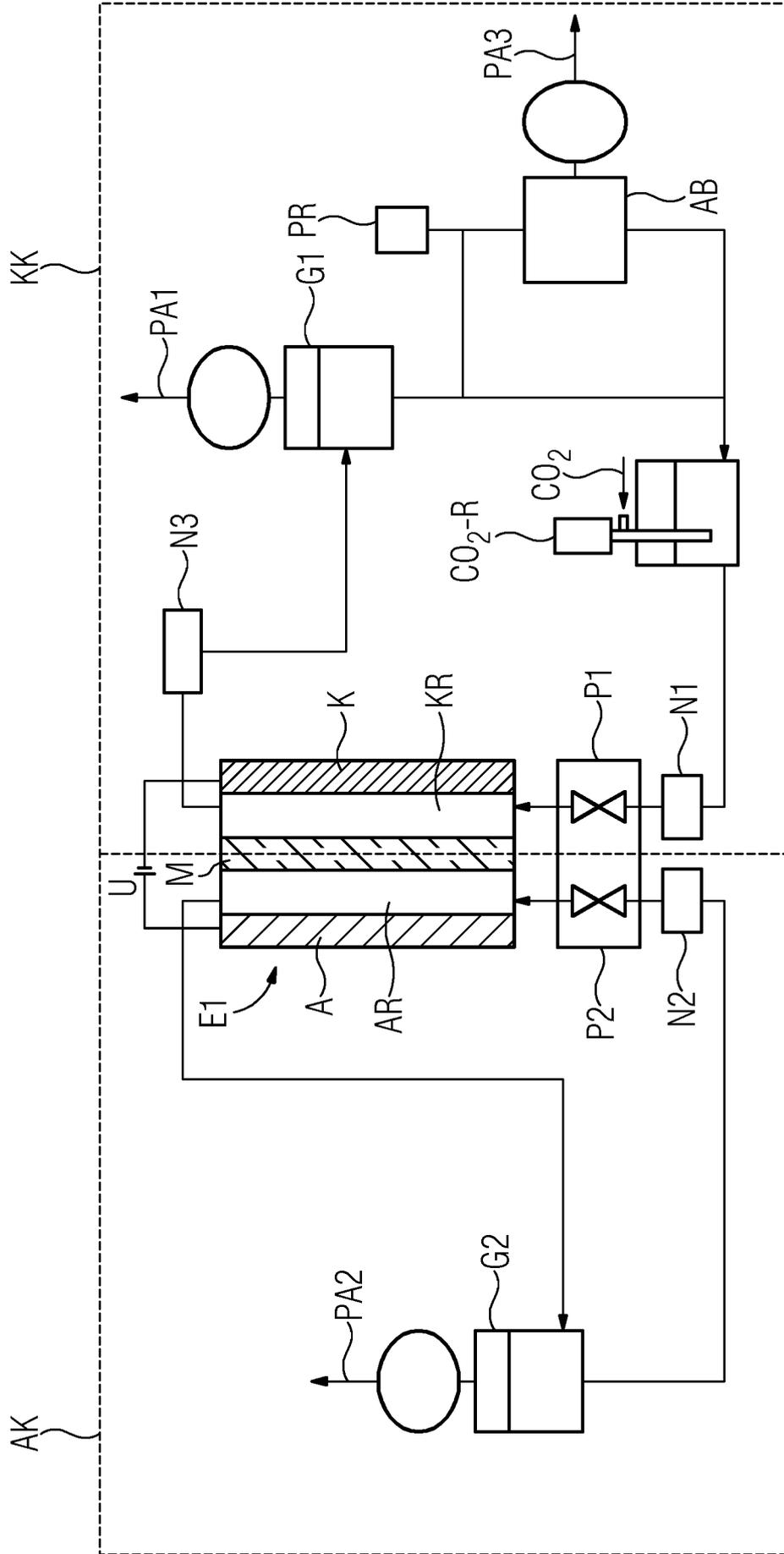


FIG 1

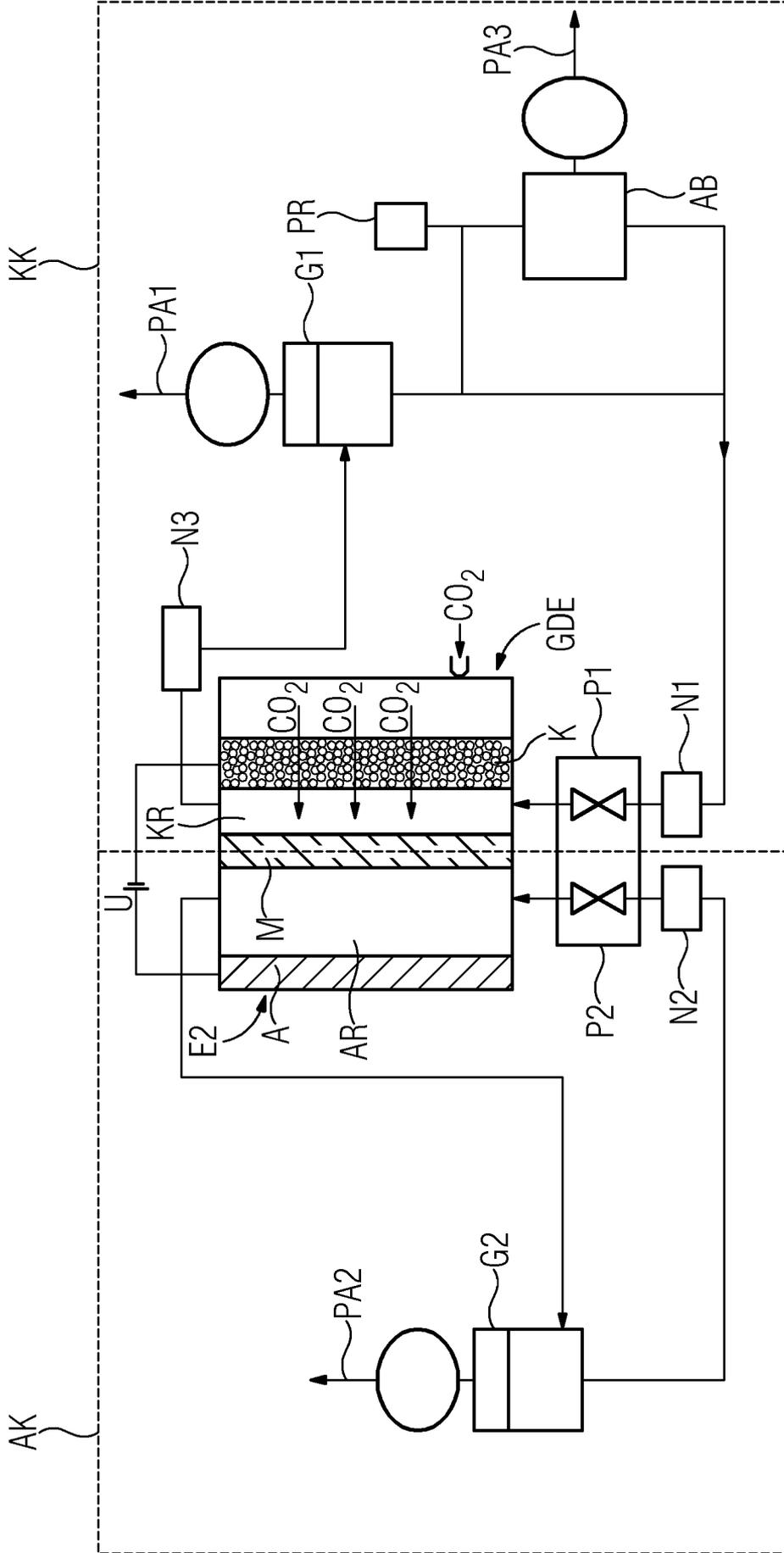


FIG 2

FIG 3

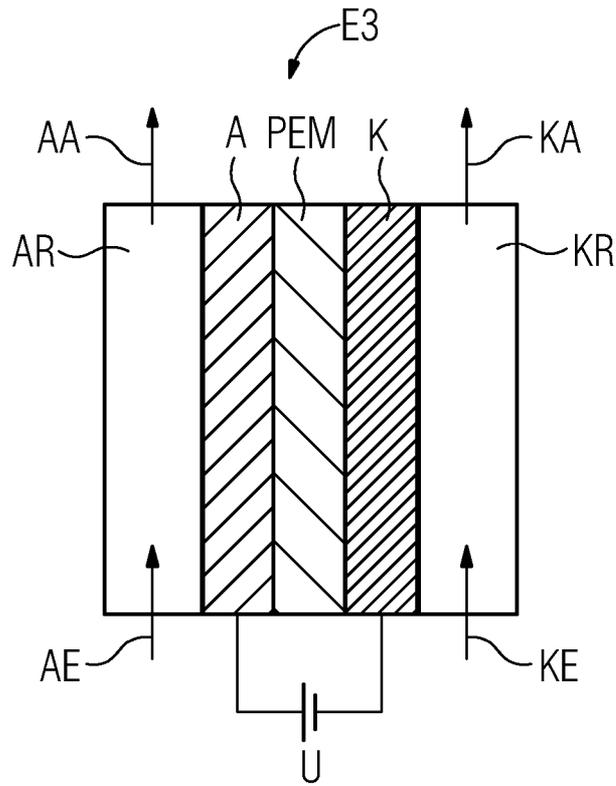


FIG 4

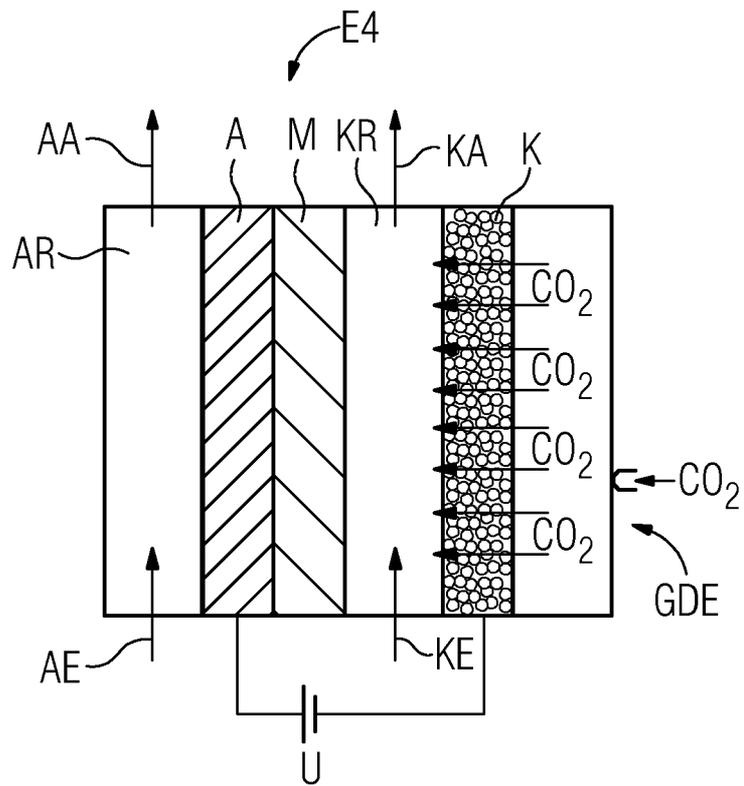


FIG 5

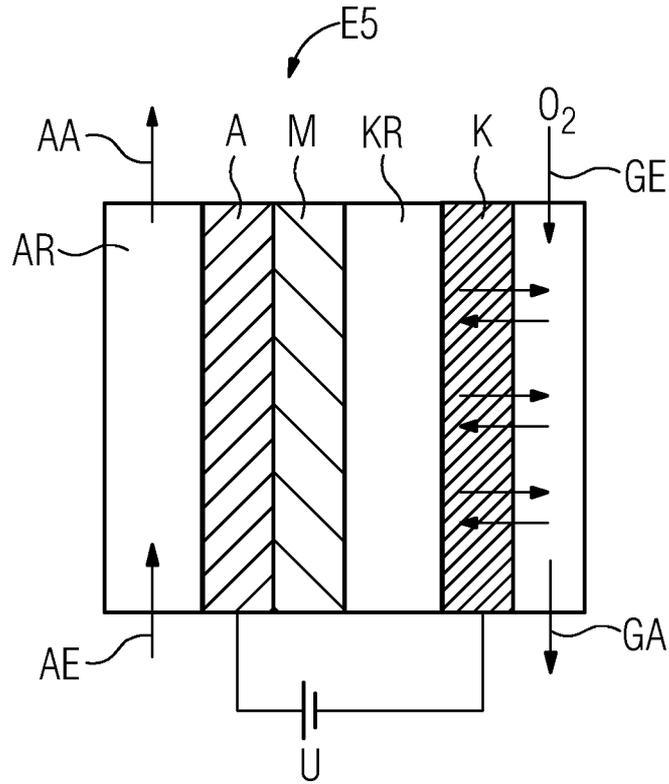
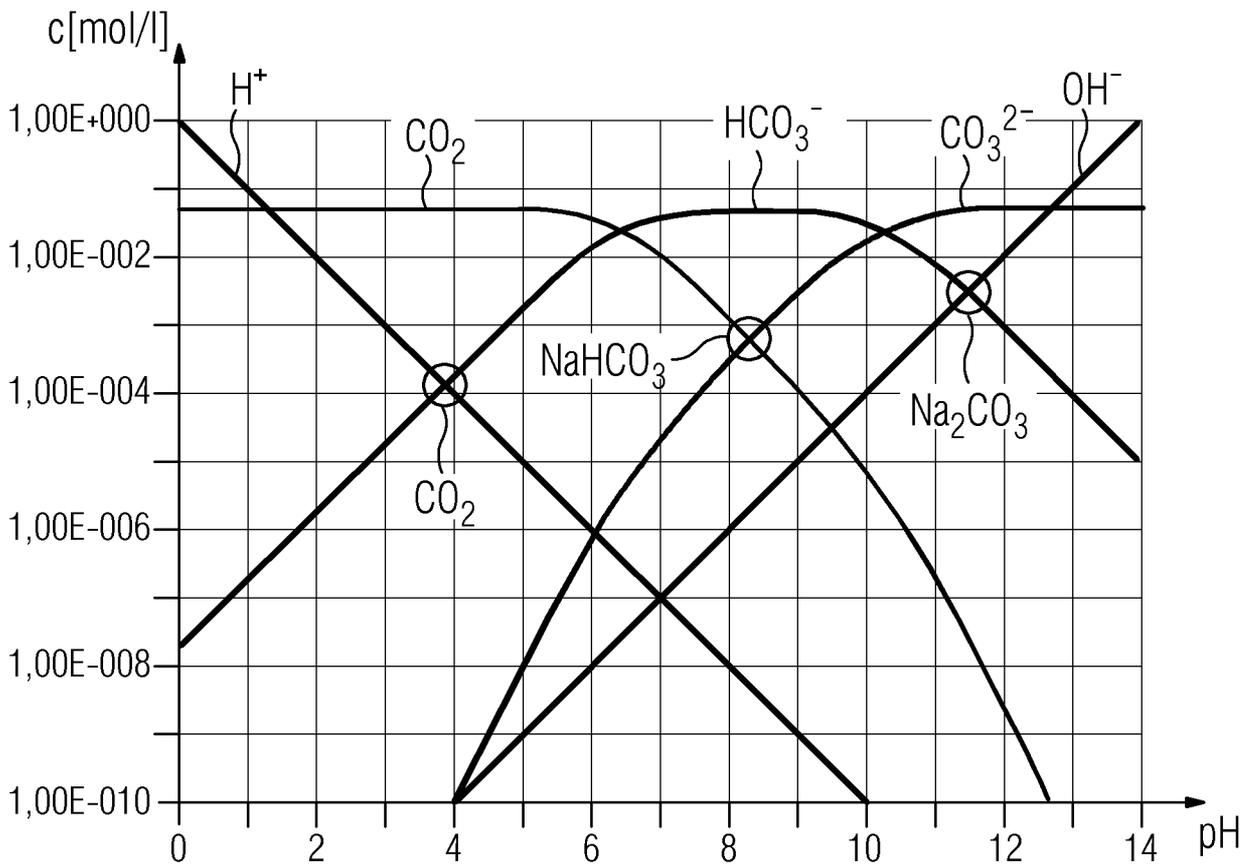


FIG 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/065277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C25B3/04 C25B1/00 C25B1/14 C25B1/26 C25B15/08
 C01D7/07
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C25B
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/228147 A1 (SIVASANKAR NARAYANAPPA [US] ET AL) 13 September 2012 (2012-09-13) the whole document	1,4-8
A	US 3 959 094 A (STEINBERG MEYER) 25 May 1976 (1976-05-25) figure 1	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 9 August 2016	Date of mailing of the international search report 18/08/2016
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Ritter, Thomas
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/065277

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2012228147	A1	13-09-2012	US 2012228147 A1	13-09-2012
			US 2014021059 A1	23-01-2014

US 3959094	A	25-05-1976	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/065277

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C25B3/04 C25B1/00 C25B1/14 C25B1/26 C25B15/08 C01D7/07 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C25B Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2012/228147 A1 (SIVASANKAR NARAYANAPPA [US] ET AL) 13. September 2012 (2012-09-13) das ganze Dokument	1,4-8
A	US 3 959 094 A (STEINBERG MEYER) 25. Mai 1976 (1976-05-25) Abbildung 1	1-14
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
9. August 2016		18/08/2016
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Ritter, Thomas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/065277

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2012228147 A1	13-09-2012	US 2012228147 A1	13-09-2012
		US 2014021059 A1	23-01-2014

US 3959094 A	25-05-1976	KEINE	
